

PAT-NO: JP360098518A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60098518 A

TITLE: VERTICAL MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: June 1, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKAHASHI, TOSHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TAKAHASHI TOSHIRO

N/A

APPL-NO: JP58206378

APPL-DATE: November 2, 1983

INT-CL (IPC): G11B005/66, G11B005/858

US-CL-CURRENT: 204/192.2, 205/119

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase a packing rate of a magnetic substance into a pore and improve productivity setting up electrolytic conditions so that the thickness of a residual barrier layer on the bottom of the pore is included in a specific range when the diameter of the pore is expanded up to a value satisfying conditions necessary for the magnetic characteristics of high density recording.

CONSTITUTION: To improve the magnetic substance packing rate, it is necessary to set up the thickness of the barrier layer after the expanding processing of the pore diameter to a value enabling current supply in a voltage impressed at the electrolytic deposition of the magnetic substance metal, i.e. 80~280 μ m. The accelerating degree of dissolution of the barrier layer on the bottom part of the pore depends upon the conditions of electrolytic voltage, electrolytic time, etc. In the expanding processing of the pore diameter, constant current electrolysis is executed by small current, and when electrolytic voltage reduced in accordance with time passage reaches a prescribed voltage, the processing is switched to constant voltage electrolysis and the electrolysis is stopped when current is stabilized.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-98518

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月1日

G 11 B 5/66
5/858

7350-5D
7314-5D

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 垂直磁気記録媒体及び製造方法

⑮ 特 願 昭58-206378

⑯ 出 願 昭58(1983)11月2日

⑰ 発 明 者 高 橋 俊 郎 浜松市大瀬町350-29

⑱ 出 願 人 高 橋 俊 郎 浜松市大瀬町350-29

⑲ 代 理 人 弁理士 石井 光正

明 細 書

1. 発明の名称

垂直磁気記録媒体及び製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルミニウム又はその合金の陽極酸化皮膜に生成された微細孔(以下、ポアという。)中に磁性体となる金属を電解析出してなる垂直磁気記録媒体において、バリア層厚さを80~280Åの範囲としたことを特徴とする垂直磁気記録媒体。

(2) アルミニウム又はその合金の陽極酸化皮膜に生成されたポアの径を浸漬処理により拡大し、そのポア中に磁性体となる金属を電解析出してなる垂直磁気記録媒体の製造方法において、

ポア径拡大処理工程が

- (イ) 微小電流による定電流電解を行ない、
- (ロ) 徐々に低下する電解電圧がバリア層厚さ調整電圧になったときに定電圧電解に切り換え、

(ハ) 電流が安定したときに電解を打ち切る
こと

からなることを特徴とするバリア層厚さが80~280Åの範囲の垂直磁気記録媒体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、アルミニウム(アルミニウム合金を含む。以下同じ。)の陽極酸化皮膜に生成するポア中に、磁性体となる金属を電解析出させてなる垂直磁気記録媒体及びその製造方法に関するものである。

本発明者は、これまでの研究の結果、垂直磁気記録媒体において高密度記録のために要求される基本的な磁気特性は、膜面に垂直方向の容易磁化方向を有すること、垂直方向の保磁力が約1000Oe以下であること、飽和磁束密度及び垂直方向の残留磁束密度がなるべく大きいこと、であることを明らかにし、また、陽極酸化皮膜のポア径、セル径、その両者の比、及び膜厚について、上記磁気特性を満たす条件を搜し出し、

これを特願昭58-138636号明細書(以下、先出願という。)で明らかにした。

ところが、皮膜の有孔率と飽和磁束密度から導出される、ポア中への磁性体充填率を調べたところ、及び皮膜断面を電子顕微鏡観察したところ、磁性体はポア中に100%詰まる訳ではなく、膜厚が厚くなる程、及び有孔率が大きくなる程、磁性体充填率が低下することが判明した。また、ポア中に析出する金属は、皆一様な長さに成長するのではなく、非常に不揃いであることも判明した。

このことは、磁気記録媒体として用いる場合は、ミクロ的に見ると、各ポアに析出している磁性微粒子の磁気特性の不均一性、磁気記録媒体の表面を磁気ヘッドが走行する際のヘッドから各磁性体への距離の不均一性の原因となる。

これらの不都合を避けるためには、必然的に表面研削量が多くなり、生産性の低下を招く。

こうして、ポア中への磁性体充填率を上げることが大きな課題となった。

従って、本発明は、ポア中への磁性体充填率の上昇が可能で、生産性の向上がもたらされる垂直磁気記録媒体及びその製造方法を提供することを目的とする。

アルミニウムの陽極酸化皮膜生成処理を行ないポーラス型皮膜を生成させると、ポアの底部に浴電圧1V当り13~15Åのバリア層が形成される。そのポーラス皮膜のポア中に強磁性体を充填させるためには、強磁性体金属の塩を含む溶液中、例えばFeの場合はFeSO₄溶液中で交流電解させる方法がとられる。その時、ポア中への電解析出反応はバリア層を電流が流れることにより起こるが、バリア層は絶縁体であり、バリア層生成厚み13~15Å/Vは通電限界でもある。従って、電解析出反応を起こすためには陽極酸化処理で生成されるバリア層厚さに応じてその通電限界を超える電圧をかける必要がある。それ以下では通電不可能、又は通電してもきわめて微量である。

本発明者は、磁性体金属のポア内への電解析

出時の電解電圧と、バリア層厚さと、及び磁性体充填率との相互関係について、実験し考察した。

その結果、バリア層の厚さが析出される磁性体のポア中への充填率に大きく影響することが明らかになった。

バリア層厚さが80Å~280Åの範囲内では電解時に流れる電流が、磁性体金属塩の還元析出反応に有効に利用されるが、80Å以下あるいは280Å以上のバリア層厚さをもつ皮膜では他の反応、例えばガス発生反応、あるいはポアの外への析出などが生じ、磁性体のポア中への充填が効率良く生じないことがわかった。

ところで、本発明者が先の出願で明らかにしたように、高密度記録に適する磁気特性を得るための条件の一つとしてのセル径は400~1000Åである。従って、例えば、1000Åのセル径を得るために必要な浴電圧V_{DC}は、

$V_{DC} = 1000 \div 2.3 \approx 43V$ であり、従って、また、その場合のバリア層の厚みは、

$$43V \times 15 \text{ Å} / V = 652 \text{ Å} \text{ である。}$$

そして、ポア径D_pは

$$D_p = D_c \times k \quad (k = 0.38 \dots \text{定数})$$

であるから、セル径D_cを1000Åとする場合のポア径は380Åであり、結局、直流電圧43Vで、1000Åのセル径を得る場合は、第1図に示すように、ポーラス層1のポア2の径が380Å、バリア層3の厚みが625Åとなる。

しかし、このポア径D_pは先出願の発明によれば、高密度記録のための磁気特性を備える要件(D_p = 400~1000Å)を満たさないもので、先出願でも述べているように、陽極酸化処理後のアルミニウムを、弱酸溶液中に浸漬して、ポア径を拡大する処理を行ない、例えば、第1図に鎖線で示すようにポア径を前記380Åから580Åに拡大すると、その場合にも、バリア層厚みは552Åもある。

従って、磁性体充填率を向上させるには、ポア径拡大処理後におけるバリア層厚みを、磁性

体金属の電解析出時の印加電圧において通電可能な値、すなわち、前記のように、 $80 \sim 280 \text{ \AA}$ にすることが必要である。

ポア径拡大処理におけるポア内壁面の溶解状況を電子顕微鏡により観察した結果、第2図に一点鎖線で示すように、時間の経過とともに、ポアのアルミ基材Aから遠い内壁面での溶解速度よりもアルミ基材に近い内壁面すなわち、バリア層に進入している内壁面での溶解速度が、漸増することが判明した。これは、バリア層の溶解によりポア底部における抵抗値が低下し、ポアの他の部分よりも底部における通電量が増大して、溶解が促進されるためと思われる。

このポア底部におけるバリア層溶解の促進の程度は、電解電圧、電解時間などの条件に依存する。

従って、この製造方法発明の目的は、ポア径拡大処理において、ポア径が先出願で紹介した、高密度記録のための磁気特性を得るに必要なポア径についての条件を満たすポア径、(上記の

例では 580 \AA)に拡大されたときに、ポア底部の残存バリア層厚さが、 $80 \sim 280 \text{ \AA}$ の範囲内になるように、上記電解条件を設定すれば、達成される。

上記の見地より、本発明者は、バリア層厚さを調整するための各種の実験を行なった結果、ポア径拡大処理において、微小電流による定電流電解を行ない、時間経過とともに低下する電解電圧が、所定の電圧(バリア層厚さ調整電圧)になったときに、定電圧電解に切り換え、電流が安定したときに、電解を打ち切ることにより、次工程の電解析出において、最大の磁性体充填率が得られることを見出した。

次に、本発明の実施例について説明する。

I 実験方法

表1のサンプル番号A-1~10及びB-1~13について、下記の要領で、酸化皮膜生成処理、ポア径拡大処理及び磁性体充填処理を行なった。

(a) 酸化皮膜生成処理

99.99% H18、厚さ $95 \mu\text{m}$ 、サイズ $3 \times 4 \text{ cm}$ 、処理面積 0.26 dm^2 の高純度アルミ箔をサンプル材料として、5% NaOH水溶液中で 80°C で10秒間アルカリエッチング後、純水で水洗いし、5% HNO_3 水溶液中で、室温にて1分間、中和及びディスマット処理をし、再び純水で水洗いして前処理を行ない、続いて、浴組成3重量%シュウ酸の電解浴、浴温 20°C 、サンプルを挟む形で両側に配置したカーボンを陰極に用い、A-1~10については電解電圧 38 V (セル径 900 \AA に相当)B-1~13については電解電圧 48 V (セル径 1100 \AA に相当)で陽極酸化処理を行なって、膜厚 $3 \mu\text{m}$ (電流密度と電解時間より算出)の酸化皮膜を生成した。

(b) ポア径拡大処理(浸漬処理)

浴組成が5重量%のスルファミン酸と1重量%のリン酸、浴温 30°C の処理浴にA-1~10については19分間、浸漬して、ポア内壁面を溶解し、ポア径を 420 \AA 、有孔率 $\alpha = 19$ 、

8%とした。同様にB-1~13については69分間浸漬してポア径 800 \AA 、 $\alpha = 48\%$ の皮膜を得た。

同時に、約 23 mA/dm^2 の微小電流による定電流電解を行なった。これは、バリア層に電界をかけることにより、バリア層溶解速度を速めることを目的とする。電解電圧はバリア層溶解の進行とともに徐々に低下するので、所定の電圧(バリア層厚さ調整電圧、以下、 V_v という。)になったときに、定電圧電解に切り換え、約2分間後の電流が安定したときに、電解を打ち切った。

(c) 磁性体充填処理(電解析出)

浴組成が 0.2 mol/L のモル塩($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、 30 g/L のホウ酸、浴温 20°C 、 pH 値 $3.6 \sim 3.7$ の電解浴中で、不完全整流交流を用い、オシロスコープでリサージュ波形をモニターしながら、電解を行なった。θ側(鉄が析出する側)ピーク電流を 260 mA (1.0 A/dm^2)の一定

にし、④側ピーク電流はリサージュ波形状の安定する値に任意に設定したが、ほぼ60～70mAの範囲になった。

II 測定及び計算方法

1) バリア層厚さ

バリア層厚さ調整電圧V_vを変化させて、形成されるバリア層の厚さを、透過電子顕微鏡による断面写真から求めた。

2) 磁気特性測定

得られた磁性膜を事務用のパンチで6φ円盤に打ち抜き、6枚重ねてサンプルとし、磁気特性を測定した。なお、飽和磁束密度B_s及び残留磁束密度B_rは皮膜全体(アルミナ部分を含む)での値とした。

ボア中磁性体充填率の計算は、析出物が純鉄であると仮定して、下記の方法により行なった。

$$\text{ボア中铁充填率} = \frac{\text{皮膜の飽和磁束密度}}{\text{純鉄の飽和磁束密度} \times \text{有孔率}} \times 100\%$$

(純鉄の飽和磁束密度は21500 Gauss とした。)

III 実験結果

上記サンプル番号A-1～10及びB-1～13に対して、バリア層厚さ調整電圧を種々変えた場合のバリア層厚さ、着色の様子、磁気特性及びボア中铁充填率は、表1、2に示す通りである。

表 1

サンプル番号	V _v (V)	バリア層厚さ (Å)	着色の様子				磁気特性				ボア中铁充填率 (%)
			均一性	電流安定性	ガス発生	表粒状析出物	H _c 上段(⊥) 下段(=) Oe	B _s 上段(⊥) 下段(=) G	Br 上段(⊥) 下段(=) G	Br/B _s 上段(⊥) 下段(=)	
A-1	4	56	×	×	×	○	775 463	348 360	75 57	0.216 0.158	8
2	6	84	○	○	○	○	1006 319	2048 2086	648 117	0.316 0.056	49
3	8	112	○	○	○	○	1043 388	2004 2035	651 133	0.325 0.065	48
4	10	140	○	○	○	○	981 344	2237 2275	680 128	0.304 0.056	53
5	12	168	○	○	○	○	983 330	2263 2301	686 124	0.303 0.054	54
6	14	196	○	×	×	○	963 288	1953 1978	594 98	0.304 0.050	46
7	16	224	○	×	×	○	955 273	1978 2010	597 88	0.302 0.044	46
8	18	252	○	×	×	×	988 —	1963 —	617 —	0.31 —	46
9	20	280	○	×	×	×	1000 —	1981 —	636 —	0.32 —	47
10	24	336	×	×	×	×	988 —	753 —	309 —	0.41 —	18

○×ムラ有
○×不安定
○×無有

表 2

サンプル 番号	Vv (V)	バリア 層厚さ (Å)	着色の様子				磁気特性				ボ ア 充 中 鉄 率 (%)
			均 一 性	電 流 安 定 性	ガ ス 発 生	表 面 析 出 物	Hc 上段(↓) 下段(=) Oc	Bs 上段(↓) 下段(=) G	Br 上段(↓) 下段(=) G	Br/Bs 上段(↓) 下段(=)	
B-1	2	28	×	×	×	×	—	352	—	—	4
2	3	42	○	×	○	○	244 131	2120 2280	83 90	0.039 0.039	22
3	4	56	○	×	○	○	275 106	3225 3488	151 111	0.047 0.032	34
4	6	84	○	○	○	○	269 123	4784 5062	228 142	0.048 0.028	49
5	8	112	○	○	○	○	263 113	4630 4850	216 130	0.047 0.027	47
6	10	140	○	○	○	○	266 129	5406 5680	222 167	0.041 0.029	55
7	12	168	○	○	×	×	273 110	3950 4180	191 108	0.048 0.026	41
8	14	196	○	○	○	○	281 138	4938 5220	216 160	0.044 0.031	51
9	16	224	○	○	×	○	288 148	5030 5185	240 160	0.048 0.031	50
10	18	252	○	×	×	×	271 113	5123 5390	228 139	0.045 0.026	52
11	20	280	○	×	×	×	281 110	4830 5092	213 130	0.044 0.026	49
12	22	308	○	×	×	×	288 106	3610 3873	157 99	0.043 0.026	38
13	24	336	×	×	×	×	— —	432 470	— —	— —	5

○×
良ム
好有

○×
不安
定

○×
無有

○×
無有

スボニリ
ンク発生

IV 結論

図面第3図は、表1、2に基づいて、バリア層厚さとボア中铁充填率の関係を示したものである。同図は、ボア中铁充填率が最大の点を1、0として規格化を行ってある。また、図中○はサンプルA ($D_c = 900 \text{ Å}$, $D_p = 420 \text{ Å}$)、△はサンプルB ($D_c = 1100 \text{ Å}$, $D_p = 800 \text{ Å}$)である。同図によると、バリア層厚さ140~180 Åの時、充填率が最大となり、80 Å以下及び280 Å以上では急激に低下することがわかる。従って、磁性体をボア中に析出させて得られる垂直磁気記録媒体におけるバリア層厚さとして80~280 Åが適当である。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図はアルミニウム酸化皮膜の拡大複写図であり、第1図はボア径拡大処理の前と後の状態を示し、第2図はボア径拡大処理における特異な現象を説明するものである。

第3図はバリア層厚さとボア中铁充填率との関係を示した図である。

1 … ボーラス層

2 … ボア

3 … バリア層

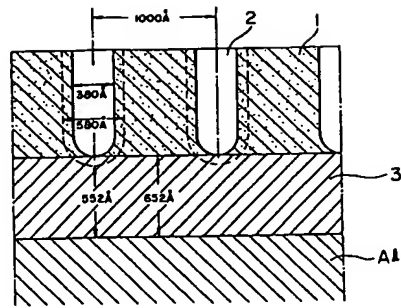
A, B … アルミニウム基材

特許出願人 高橋俊郎

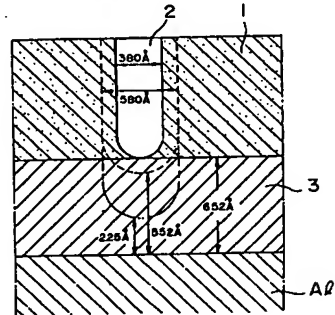
代理人 弁理士 石井光正

印
光
正
井
石

第 1 図



第 2 図



第 3 図

